

様式 8 の 1 の 1 別紙 1

博士論文の内容の要旨

No.

専攻名 システム創成工学

氏 名 Mohammad Salim

ベンゼン環がラセン状に縮環した化合物はヘリセンと呼ばれ、多くの縮合多環芳香族化合物が平面構造であるのに対し、ヘリセンは歪んだ非平面構造をとっている。ヘリセンは不斉炭素を持たずに、“右巻き”、“左巻き”のラセン不斉を有することから、キラル（不斉）源に利用することで不斉合成反応や光学分割への応用や、高い比旋光度を示すことから、光学材料への応用が期待される化合物である。

ヘリセン誘導体の合成反応は、これまでに幾つかの方法が提案されているが、依然として新しい合成反応が提案されている。これは重なり合う芳香環同士の立体的な反発を克服し、芳香族性の獲得による熱力学的な安定化を受ける平面構造の縮合多環芳香族化合物を、非平面のラセン構造にすることが、有機合成化学上の重要な課題であるためである。

また、ヘリセン誘導体のラセミ化反応に相当する、右巻き、左巻き間の異性化反応を抑えるためには、最低 6 個程度の芳香環をラセン状に縮環させる必要がある。

さらに、キラル源として応用するためには、如何にして光学活性体、すなわち、一方の巻き方の化合物のみを得るかという課題を達成する必要がある。

本研究は、上記の課題を達成する方法として、ラセン型キノン誘導体を出発物質としたオキサ[9]ヘリセン誘導体の新規合成反応を提案している。出発物質となるラセン型キノン誘導体は 2-ヒドロキシベンゾ[c]フェナントレン誘導体の酸化的カップリング反応により高収率で得られる。これに種々の求核試薬を作用させることで、様々な置換基を導入したオキサ[9]ヘリセン誘導体の合成を達成している。なお、論文題目にある Oxahelicenes とは、ヘリセンを構成する一部のベンゼン環の代わりに酸素原子を含むヘテロ環、ここではフラン環で置き換わっているということの意味している。

本論文は全 9 章で構成され、各章の概要は次の通りである。

第 1 章では、序論であり、研究の背景と研究目的を概説している。

第 2 章では、種々の置換基を導入したラセン型キノン誘導体と Lawesson 試薬、あるいは五硫化リン (P_4S_{10}) との反応によるオキサ[9]ヘリセン誘導体の合成反応について述べている。これらの実験事実から反応機構を考察している。

第 3 章では、ラセン型キノン誘導体とアルコール類との反応による、アルコキシ置換オキサ[9]ヘリセン誘導体の合成について述べている。この反応は、アルコールの級数によって反応性が大きく異なり、第二級アルコールでは、第一級アルコールに比べて反応性が著しく低下すること、第三級アルコールでは、さらに反応性が低下して全く反応しないことなど、アルコールの置換基による立体効果によって求核性が支配されることなどを明らかにした。

さらに、ラセン型キノン誘導体とチオール類との反応による、チオアルコキシ置換オキサ[9]ヘリセン誘導体の合成についての結果を述べている。第一級および第二級チオール類では、無置換のオキサ[9]ヘリセン誘導体が副生成物として得られるのに対して、第三級チオールでは、このような副生成物は認められず、チオアルコキシ置換オキサ[9]ヘリセン誘導体が選択的に得られることを見出している。

第4章では、アルコール、チオールなどの二つの官能基を同一分子内に持つ求核試薬との反応を行い、官能基としてチオールを持つ場合には、第3章で述べたチオアルコキシ置換オキサ[9]ヘリセン誘導体は全く得られず、無置換のオキサ[9]ヘリセン誘導体得られることを明らかにした。そしてその理由を、二官能性求核試薬の分子内水素結合による求核性と脱離能が向上した相乗効果のためであると考察している。一方、ジオール類との反応では、アルコキシ基が導入された置換生成物が得られることを明らかにした。この反応を利用して、エチレンオキシ鎖を親水性基、オキサ[9]ヘリセン部位を疎水基とする両親媒性分子を合成し、単分子膜であるLangmuir-Blodgett膜が作成可能であることを実証した。

第5章では、種々のハロゲン化試薬を作用させることで、ハロ置換オキサ[9]ヘリセン誘導体の合成反応を行った。塩素化試薬を用いた場合には、選択的に塩素置換オキサ[9]ヘリセン誘導体得られるのに対し、ヨウ素化試薬を用いた時には、ヨウ素は導入されず、無置換のオキサ[9]ヘリセン誘導体のみが得られた。一方、臭素化試薬との反応では、臭素置換体と無置換体の混合物が得られるなど、求核試薬となるハロゲン化物イオンの種類により、生成物が異なることを明らかにした。

第6章では、光学活性なオキサ[9]ヘリセン誘導体を得る方法として、以下の二つの手法を検討した。①求核試薬に光学活性なアルコール類を用いた、速度論的光学分割法。②光学活性なラセン型キノン誘導体と種々の求核試薬との反応による光学活性オキサ[9]ヘリセン誘導体の合成反応。その結果、後者の方法において若干の光学純度の低下が認められる事実を見出すと同時に、光学活性なオキサ[9]ヘリセン誘導体が合成可能であることを実証した。

第7章では、第2章から第6章で用いられた種々の求核試薬によるオキサ[9]ヘリセン誘導体の生成反応を比較することで、置換オキサ[9]ヘリセン誘導体および無置換体の生成比は、用いた求核試薬の求核性および脱離能の相対的なバランスに基づいて、統一的に説明できることを考察している。

第8章では、本研究で行われた実験操作および生成物の各種スペクトルデータについて記述している。

第9章では、要約として、論文内容を総括している。